Über die

Synthese zweier isomerer Dimethylcumarone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Ulrich Hermes

aus Rostock.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1901.

Referent: Herr Prof. Dr. **Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

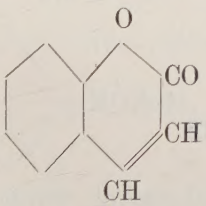
https://archive.org/details/IA41549202_0092

Einleitung.

G. Kraemer und A. Spilker[1] geben in ihren Untersuchungen über die Destillate des Steinkohlenteers an, dass sich in den höher siedenden Fraktionen ein Körper befindet, der bisher im Teer noch nicht aufgefunden war. Es ist dies das sog. Cumaron, welches zuerst von Fittig und Ebert[2] durch Abspalten von Kohlensäure aus der Cumarilsäure erhalten wurde. Diese Darstellungsweise des Cumarons bildet eine bemerkenswerte Synthese, die auch für Substitutionsprodukte Giltigkeit hat.

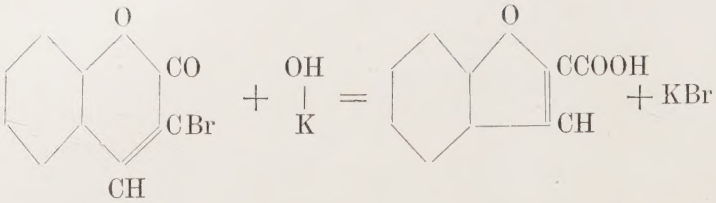
Das leicht zu erhaltende

Cumarin

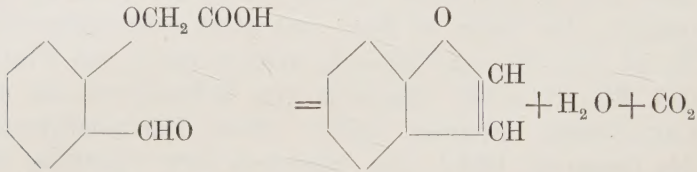


addiert glatt Brom;[3] dieses Bromid geht mit alkoholischem Kali, unter Abspaltung von Bromkalium, in die Cumarilsäure

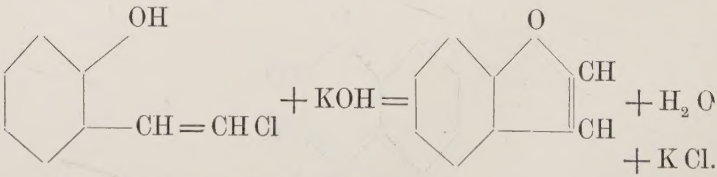
[1] Ber. XXIII, 78.
[2] Ann. 216, 168.
[3] Ann. 226, 354.



über, aus welcher, wie schon angegeben, das Cumaron durch Glühen mit Kalk, unter Kohlensäureabspaltung, erhalten wird. Synthetisch rationell aufgebaut wurde das Cumaron später von Rössing[1] aus der o-Aldehydophenoxyessigsäure durch Kondensation mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, wobei anstatt der zu erwartenden α-Cumarilsäure sogleich unter Verlust von Kohlensäure Cumaron entstand.



Vor Kurzem gelang es Komppa,[2] durch Erwärmen von o-Oxy-ω-Chlorstyrol mit konzentrierter Kalilauge ebenfalls zum Cumaron zu gelangen.



Das o-Oxy-ω-Chlorstyrol wurde aus o-Amidochlorstyrol durch Diazotieren und Kochen der Diazoverbindung erhalten.

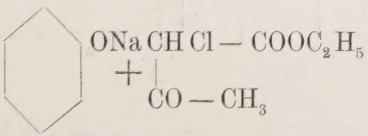
Halogensubstituierte Cumarone, welche aus dem Cumaron selbst erhalten werden können, beschreiben

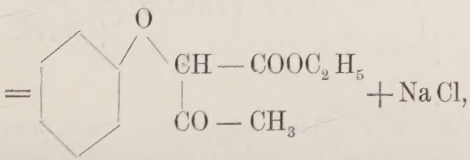
[1] Ber. XVII, 3000.
[2] Ber. XXVI, 2971.

Kraemer und Spilker.[1] Diese beiden Forscher beschäftigten sich mit den Chloriden, während Ebert[2] die Bromide untersuchte.

Hantzsch[3] gelang es zuerst, durch Einwirken von α-Chloracetessigäther auf Natriumphenolate synthetisch alkylierte Cumarone zu erhalten.

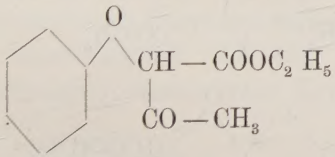
Zur Darstellung von Methylcumaron liess Hantzsch zunächst Chloracetessigäther auf Phenolnatrium einwirken; dadurch erhielt er den entsprechenden Phenoxylacetessigäther

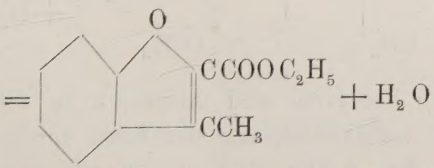




den er indessen, ebenso wie bei den Homologen, nicht in reinem Zustande isolierte.

Dieser, durch konzentrierte Schwefelsäure zum β-Methylcumarilsäureäther kondensiert,



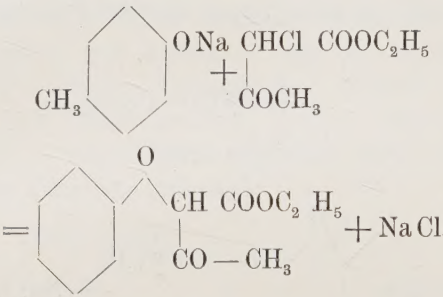


mit alkoholischem Kali verseift, giebt beim Ansäuern die

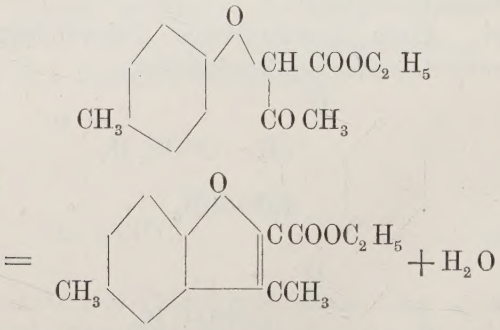
[1] Ber. XXIII, 80.
[2] Ann. 226, 354.
[3] Ber. XIX, 1294.

entsprechende Cumarilsäure, aus welcher das Methylcumaron, nach der Methode von Fittig und Ebert,[1] d. h. durch trockene Destillation mit Natronkalk, als ein unzersetzt bei 188°—189° C. siedendes Öl isoliert wurde.

Auf analoge Weise erhielt Hantzsch[2] auch das eine von mir beschriebene Dimethylcumaron aus p-Kresolnatrium und Chloracetessigäther. Zunächst enstand der Kresoxylacetessigäther,



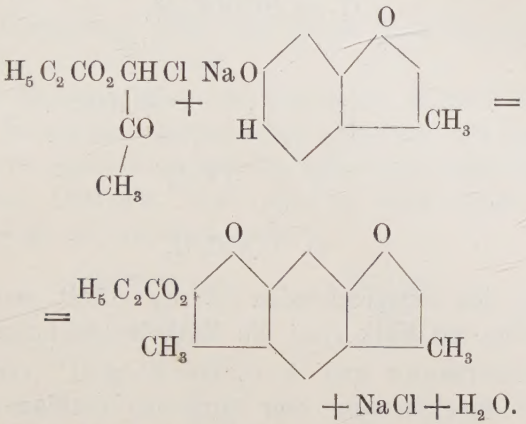
Dieser wurde, wie schon angegeben, mit konzentrierter Schwefelsäure zum p-Dimethylcumarilsäureäther kondensiert,



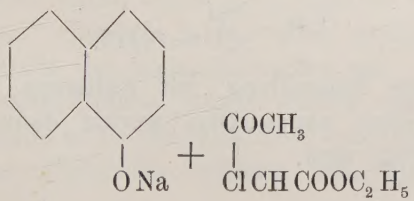
darauf durch Verseifen und Ansäuern in die Dimethylcumarilsäure verwandelt, aus der dann durch Glühen mit Natronkalk das p-Dimethylcumaron als ein unzersetzt siedendes, indifferentes Öl erhalten wurde.

[1] Ann. 216, 168.
[2] Ber. XIX, 1300.

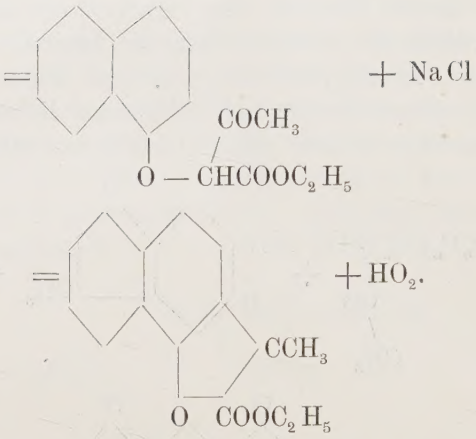
Nach dieser Methode von Hantzsch lassen sich nicht nur alkylierte β-Methylcumarone darstellen, sondern z. B. auch Oxymethylcumarone, welche dann ihrerseits wieder mit Chloracetessigester Substanzen liefern, welche zwei Furanringe an dem einen Benzolkern enthalten:



Auch die Naphtole hat Hantzsch in den Kreis der Betrachtung gezogen und so aus dem α- und β-Naphtol die entsprechenden Methylnaphtofurane erhalten.[1] Die Kondensation der beiden Naphtole mit Chloracetessigäther verläuft in denselben Phasen wie beim Phenol, jedoch glatter. Die entstandenen Naphtoxylacetessigäther werden mittels konz. Schwefelsäure zu dem entsprechenden Methylnaphtofurfurancarbonsäureäther kondensiert.



[1] Ber. XIX, 1304.



Aus den entsprechenden Säuren erhält man durch Destillation mit Kalk glatt die Methylnaphtofurane.

Gattermann und A. C. Lockhardt[1] versuchten, zu einer dem Cumaron sehr ähnlichen Verbindung, dem Thiocumaron oder Thionaphten, zu gelangen. Dieses unterscheidet sich vom Cumaron nur dadurch, dass das Sauerstoffatom desselben durch Schwefel, also der Furanring durch einen Thiophenring ersetzt ist. Die Synthese gelang nun den Forschern, indem sie vom o-Amidochlorstyrol ausgingen. Dieses wurde diazotiert und nach der Methode von R. Leuckart[2] in das Orthomercaptan des ω-Chlorstyrols übergeführt,

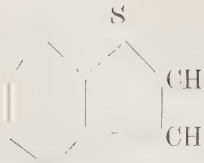
$$C_6H_4 \begin{matrix} SH \\ < \\ CH=CHCl. \end{matrix}$$

Durch weitere Behandlung mit Kalilauge wurde ein Molekül Salzsäure abgespalten, worauf dann das Thionaphten erhalten wird,

---

[1] Ber. XXVI, 2808.

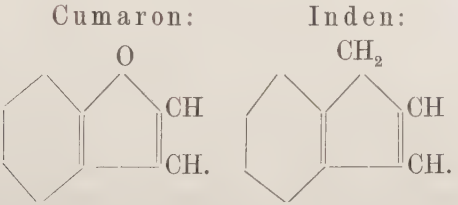
[2] Ber. XXIII, 738. Ref. 327.



dessen Darstellung schon eine grosse Zahl von Chemikern vergeblich versucht hatte.

Die Methode entspricht genau der kurze Zeit vorher von G. Komppa[1] angegebenen Synthese des Cumarons.

Grosse Ähnlichkeit mit den Cumaronen zeigt das Inden und seine Derivate, was sich ja auch schon in der Konstitution zu erkennen giebt.



Das Cumaron verhält sich in vieler Beziehung wie dieser Kohlenwasserstoff; es ist gegen einzelne Agentien ausserordentlich widerstandsfähig, z. B. gegen schmelzendes Ätzkali, verbindet sich mit Pikrinsäure und besitzt auch im Geruch grosse Ähnlichkeit mit Kohlenwasserstoffen.

Das Inden selbst kommt nach Angaben von Kraemer und Spilker[2] ebenfalls in den höher siedenden Anteilen der leichten Öle des Steinkohlenteers vor.

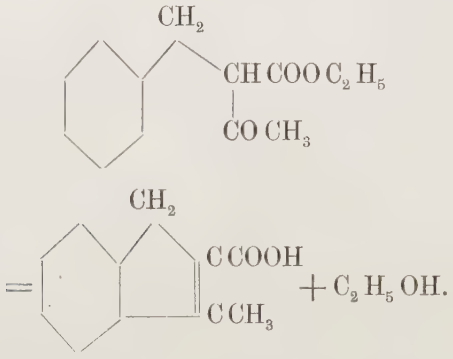
Halogensubstituierte Indene werden von Hausmann[3] und auch von Zincke und Günther[4] beschrieben. Erstere stellten das Dichlorid, letztere das Perchlorid dar.

---

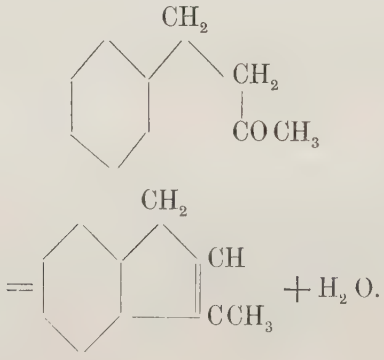
[1] Ber. XVI, 2971.
[2] Ber. XXIII, 3276.
[3] Ber. XXII, 2025.
[4] Ann. 272, 270.

Alkylierte Indene wurden von Pechmann[1] und von Roser[2] erhalten, und zwar durch Überführen des Benzylacetessigesters in die Carbonsäure; diese wurde dann durch Glühen mit Kalk in Methylinden CO_2 und H_2O gespalten.

Schon beim Eintragen von Benzylacetessigester, selbst in Schwefelsäure, tritt gleichzeitig Verseifung und Kondensation zur γ-Methylinden β-carbonsäure ein.

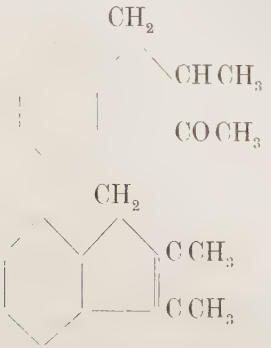


v. Miller und Rohde[3] erhielten ebenfalls Methylinden, allerdings nur in geringer Menge, durch Kondensation von Benzylaceton mit konzentrierter Schwefelsäure



[1] Ber. XVI, 516.
[2] Ber. XX, 1574; Ann. 247, 157.
[3] Ber. XXIII, 1883.

Ebenso gelang es ihnen,[1] durch gleiche Behandlung des α-Methylbenzylacetons zu einem Dimethylinden zu gelangen.



Auch aus verschiedenen Aldehyden haben diese beiden Forscher in analoger Weise Indene erhalten.

Mit dieser Synthese sowohl, wie mit der von Hantzsch hat die vor einiger Zeit kurz mitgeteilte von R. Stoermer[2] gewisse Ähnlichkeit.

Nachdem Autenrieth[3] angedeutet hatte, dass sich aus Phenoxylacetal vielleicht Cumaron gewinnen lasse, und Pomeranz[4] diesen Versuch vergeblich angestellt, nachdem ferner Autenrieth[5] und Delisle[6]

Thiophenylacetal

$C_6H_5.S.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ und

Thiophenylaceton

$C_6H_5SCH_2COCH_3$

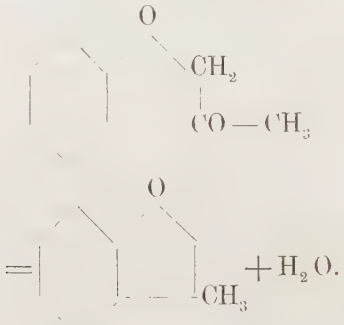
vergeblich zu Tionaphten und Methylthionaphten zu kondensieren versucht hatten, schien es zweckmässig, auch das

Phenoxylaceton

$C_6H_5OCH_2COCH_3$

[1] Ber. XXIII, 1885.
[2] Ber. XXVIII, 254.
[3] Ber. XXIV, 159.
[4] Monatshefte f. Chemie 15, 739.
[5] Ber. XXIV, 167.
[6] Ann. 260, 250.

auf seine Kondensationsfähigkeit zu prüfen. Bei den in dieser Beziehung angestellten Versuchen ergab es sich, dass dieser Körper mit überraschender Leichtigkeit in β-Methylcumaron überführbar sei.



Das Phenoxylaceton[1] selbst wird leicht erhalten, indem man Natrium in überschüssigem Phenol auflöst und Chloraceton in der für das Natrium berechneten Menge hinzufügt. Durch Destillation mit Wasserdampf und Reinigen über die Bisulfitverbindung wird das Phenoxylaceton leicht rein in mittlerer Ausbeute erhalten. Sdp. 229—230° C.

Ich habe nun auf Veranlassung von Herrn Dr. R. Stoermer das para- und das meta-Kresol in gleicher Richtung untersucht und die erhaltenen Kresoxylacetone insbesondere darauf hin geprüft, wie weit die vorhandene Substitution in m- oder p-Stellung auf den Ringschluss von Einfluss ist.

Es hat sich dabei ergeben, dass beide Substitutionen fördernd darauf einwirken, die in m-Stellung mehr als die in p-Stellung.

Vom m-β-Dimethylcumaron wurden 75 %, von der p-Verbindung fast 50 % der theoretischen Ausbeute erhalten. Was die Kresoxylacetone selbst anbetrifft, so ist deren Darstellung ziemlich einfach, aber zeitraubend, da die Ausbeuten beider viel zu wünschen übrig lassen.

[1] Ber. XXVIII, 254.

Experimenteller Teil.

Darstellung von p-Kresoxylaceton.

Zur Darstellung dieser Verbindung habe ich folgende Versuche angestellt:

1) Man trägt metallisches Natrium (4,6 g) in kleinen Portionen in die berechnete Menge (21,5 g) p-Kresol ein; als Lösungsmittel für das Kresol wurden hierbei circa 50 g Xylol angewandt. Jede Spur von Wasser ist auszuschliessen, weil Natriumhydroxyd Chloraceton sofort zersetzt. Nachdem alles Natrium eingetragen, wurde das Gemisch noch eine halbe Stunde im Ölbade auf 150° C. erhitzt.

Darauf wurde das Xylol abdestilliert und zu dem so erhaltenen Natriumkresolat die berechnete Menge Chloraceton tropfenweise zugesetzt. Die Reaktion war äusserst heftig, die Masse färbte sich schwarz, es wurde, nachdem alles Chloraceton zugesetzt war, so lange erhitzt, bis der Geruch nach letzterem verschwunden war.

Mit Wasserdampf destilliert, ging das gebildete p-Kresoxylaceton als hellgelbes Öl über.

Die Bildung erfolgte nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4{<}^{ONa}_{CH_3} + ClCH_2COCH_3 = NaCl + C_6H_4{<}^{OCH_2COCH_3\,(1)}_{CH_3\,(4)}.$$

Das Destillat wurde nun mit NaOH alkalisch gemacht und ausgeäthert, die ätherische Lösung 24 Stunden über Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und das so gewonnene Keton fraktioniert. Sdp. 235°—240° C. Die Ausbeute war sehr gering.

Bei den wiederholten Versuchen wurde absoluter Äther als Lösungsmittel angewandt, auch das Chloraceton mit diesem verdünnt; die Ausbeuten blieben aber immer gleich schlecht.

2. Versuch.

Hierbei wurde das alte Verfahren aufgegeben und zunächst aus absolutem Alkohol und metallischem Natrium eine stark konzentrierte alkoholische Lösung von Natriumäthylat dargestellt. Es wurden 4,6 g metallisches Natrium angewandt. Zu dieser Lösung wurde die berechnete Menge p-Kresol zugesetzt. Bei den wiederholten Darstellungen wurde statt metallischen Natriums metallisches Kalium angewandt; dieses Verfahren wurde aber wieder fallen gelassen, da das Kaliumkresolat noch hygroskpischer ist, als das Natriumkresolat.

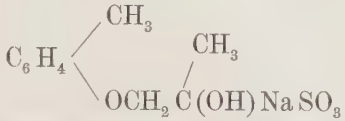
Diese alkoholische Mischung wurde in einen Exsikkator mit Dampfheizung und Absaugevorrichtung gestellt; so erhielt man durch gleichzeitiges Erhitzen und Evakuieren nach 3—4 Stunden absolut trocknes p-Kresolnatrium. Dieses bildet eine weisse, feste Masse, es wurde schnell zerkleinert und langsam in kleinen Portionen unter Kühlen in die berechnete Menge (18 g) Chloraceton eingetragen. Es wurde auch umgekehrt einmal Chloraceton zum Natriumkresolat zugesetzt: die Ausbeuten blieben aber gleich gering.

Die auf diese Weise erhaltene dickflüssige, braune Masse wurde auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis der Geruch nach Chloraceton verschwunden war.

Das Kresoxylaceton wurde mit Wasserdampf abdestilliert und wie beim ersten Versuch weiter behandelt: Ausbeute 3—4 g. Zur Reinigung wurde mit Natrium-

bisulfit geschüttelt und das Keton in die in schönen, silbern glänzenden Blättchen krystallisierende Bisulfatverbindung übergeführt.

Diese von der Zusammensetzung



ist löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Durch Waschen mit verdünntem Alkohol erhält man die Verbindung vollkommen rein.

Analyse.

0,1787 g Substanz gaben 0,1551 g $BaSO_4$ = 0,0213 g S.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{13}O_5NaS$	
S = 11,94 %	11,95 %.

1,1194 g Substanz gaben 0,2968 g Na_2SO_4 = 0,0961 g Na.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{13}O_5NaS$	
Na = 8,58 %	8,56 %.

Beim Kochen mit verdünnter NaOH, aber auch schon zum Teil mit Wasser, wird die Bisulfitverbindung in ihre Komponenten gespalten. Man erhält so das Keton als ein fast farbloses, stark aromatisch riechendes Öl, das unzersetzt siedet. Sdp. 255 ° C. bei 762 mm Druck.

Analyse.

0,2388 g Substanz gaben 0,6406 g CO_2 und 0,1942 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{12}O_2$	
C = 73,17 %	73,16 %
H = 7,31 %.	7,32 %.

Das p-Kresoxylaceton ist so gut wie unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther und gegen verdünnte Säuren, sowie auch gegen verdünnte Alkalien vollkommen beständig, wie sich nach seiner Natur als Phenoläther auch erwarten lässt.

Das Hydrazon

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ OCH_2C(=N_2NHC_6H_5)CH_3 \end{matrix}$$

erhält man durch Zusammenbringen gleicher Moleküle der Komponenten. Es ist eine weiss krystallisierende Substanz, Schp. 90 ° C., die sich jedoch an der Luft leicht bräunlich färbt und nach 24 Stunden zu einer braunroten Schmiere zerfliesst.

Das Hydrazon ist löslich in Alkohol, Äther und Benzol und wurde zur Analyse aus Alkohol umkrystallisiert.

Analyse.

0,1356 g Substanz ergaben 12,95 ccm feuchten Stickstoff bei 13 ° C. und 760,4 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{18}N_3O$	
N = 11,02 %.	11,26 %.

Das Oxim.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ OCH_2C:(NOH)CH_3. \end{matrix}$$

Neutralisiert man eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit Soda, bringt etwas von dem Keton hinzu und erwärmt, so bildet sich nach kurzer Zeit das in weissen Nadeln krystallisierende Oxim

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ OCH_2C:(NOH)CH_3. \end{matrix}$$

Schmelzpunkt 62 ° C.

Analyse.

0,1507 g Substanz ergaben 10,2 ccm feuchten Stickstoff bei 17,7 ° C. und 759,5 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{10}H_{13}O_2N$	
N = 7,82 %.	7,82 %.

Das Semicarbazon,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ O\,CH_2\,C:(N\,NH\,CO\,NH_2)\,CH_3, \end{matrix}$$

eine schöne, weisse, krystallinische Verbindung, erhält man durch Zusammenbringen von Kresoxylaceton mit einer Lösung von salzsaurem Semicarbazid und essigsaurem Natrium. Das Semicarbazid erweist sich auch diesen Ketonen gegenüber als bestes Charakterisierungsmittel, weil noch die kleinsten Mengen davon mit Sicherheit nachgewiesen werden können, und das gebildete Semicarbazon eine sehr beständige Verbindung darstellt, die sich, im Gegensatz zu den Hydrazonen dieser Ketone, vollkommen unverändert aufbewahren lässt.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es leicht in die Komponenten gespalten.

Diese Verbindung ist löslich in heissem Wasser und Alkohol. Schp. 187 ° C.

Analyse.

0,0872 g Substanz ergaben 13 ccm feuchten Stickstoff bei 15 ° C. und 761 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{15}O_2N_3$	
$N = 19{,}0\ \%$.	19,13 %.

Mit Amidoguanidin erhält man ebenfalls eine schöne weisse, krystallinische Verbindung.

Darstellung:

Zu einer wässerigen konzentrierten Lösung von salpetersaurem Amidoguanidin setzt man konz. NaOH und darauf das Keton hinzu. Bedingung ist, dass in stark alkalischer Lösung gearbeitet wird, da die entstehende Verbindung

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ OCH_2\,C:(N\,NH\,C(NH)\,NH_2)\,CH_3 \end{matrix}$$

ziemlich löslich und selbst eine Base ist.

Nachdem die Lösung gehörig umgeschüttelt und erwärmt war, schied sich eine feste Masse ab, die nach 24 Stunden abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurde. Diese wurde auf Thonplatten gebracht, wodurch die anhaftende Natronlauge eingesogen wurde. Nach vollständigem Trocknen wurde die Verbindung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schp. 144°—145° C., sie ist löslich in Alkohol, etwas schwer in Wasser.

Dimethylcumaron.

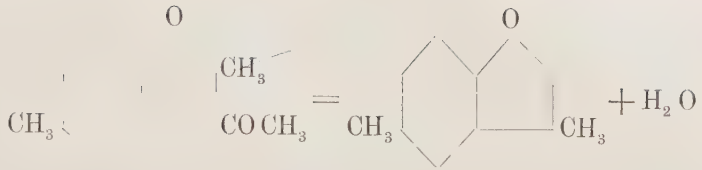
Trägt man in 3—4 ccm gekühlte konzentrierte H_2SO_4 in kleinen Portionen p-Kresoxylaceton ein, so färbt sich die Masse rot, und nach wenigen Minuten verschwindet der charakteristische Geruch des Ketons. Dann giesst man das dickflüssige dunkelrote Gemisch in viel Wasser, wobei sich zähe weissgraue Massen abscheiden, die wahrscheinlich aus einem Polymeren des gebildeten Cumarons bestehen. Darauf extrahiert man mit Äther und trocknet die ätherische Lösung 24 Stunden über Chlorcalcium. Destilliert man nun den Äther ab, so hinterbleibt ein Öl, welches unzersetzt bei 218°—220° C. unter 747 mm Druck siedet und fast farblos übergeht.

Analyse.

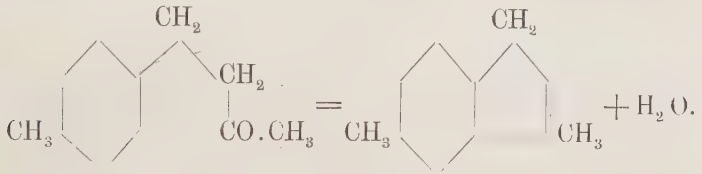
0,0962 g Substanz gaben 0,2907 g CO_2 und 0,0619 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{10}O$	
C = 82,19 %	82,31 %
H = 6,85 %.	7,15 %.

Diese Verbindung besitzt einen eigentümlichen starken Geruch, der an den eines Teerkohlenwasserstoffs erinnert, aber angenehmer ist. Sie stellt nichts anderes dar, als das β-p-Dimethylcumaron, das sich nach folgender Gleichung bildet:



und das auch seiner Entstehung nach ein vollkommenes Analogon des Methylindens[1] bildet.



Hantzsch und Lang, von denen diese Verbindung zuerst dargestellt wurde,[2] geben bei der Analyse als berechnete Werte für C und H an,

C = 73,9 %
H = 6,9 %,

während sich in der That obenstehende Werte dafür berechnen. Leider sind daher auch die dort angeführten gefundenen Zahlen

C = 74,0 %
H = 7,4 %

falsch.

Dass diese beiden Forscher trotzdem das reine Dimethylcumaron unter Händen gehabt, unterliegt keinem Zweifel, denn die angegebenen Eigenschaften stimmen vollkommen mit den von mir gefundenen überein. Der Siedepunkt 218°—220° C. liegt allerdings nach meinen Beobachtungen (bei 747 mm) beträchtlich höher, als für eine so geringe Druckdifferenz zu erwarten wäre. (Hantzsch und Lang Sdp. 210° C. bei 728 mm.)

Im übrigen reagiert das Cumaron nicht mehr mit Phenylhydrazin, oder mit Semicarbazid, oder überhaupt

[1] Ber. XXIII, 1883.
[2] Ber. XIX, 1300.

den üblichen Ketonreagentien, enthält also keinen Ketonsauerstoff mehr. Bringt man einen Tropfen des Cumarons in konzentrierte H_2SO_4, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst gelb, dann gelbrot, rot, bis schliesslich beim Erwärmen eine schöne, intensive, bordeauxrote Farbe resultiert, die Tage lang unverändert bleibt. Bei längerem Erwärmen tritt der Geruch nach schwefliger Säure auf.

Spez. Gew. 1,0445 bei 11 ° C.

Berechnungsindex 1,5510 bei 20 ° C.

Oxydationsversuche mit Salpetersäure in den verschiedensten Konzentrationen, die bisher noch nicht bei Cumaronen angestellt waren, hatten keinen Erfolg, ebenso mit $KMnO_4$, wie denn überhaupt Oxydationsmittel garnicht oder unter völliger Zerstörung einwirken.[1] Gegen Alkalien ist es völlig beständig, wie alle Cumarone; konzentrierte Schwefelsäure scheint es zu polymerisieren. Es ist ziemlich flüchtig, und sein Geruch ist durchdringend und anhaftend. Bromwasser wird momentan entfärbt.

Kraemer und Spilker[2] geben an, dass sich das Cumaron wie ein Kohlenwasserstoff verhält und mit Pikrinsäure ein schön krystallisierendes Pikrat liefert. Um nun zu sehen, ob das Dimethylcumaron dieselbe Eigenschaft hat, wurden in einem Versuche die berechneten Mengen Cumaron und Pikrinsäure zusammengebracht und vorsichtig bis zum Schmelzen der Pikrinsäure erhitzt. Beim Erkalten schieden sich prachtvolle gelbe Nadeln ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 108 ° C.

$$C_{10}H_{10}O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Analyse.

0,1014 g Substanz ergaben 10,2 ccm feuchten Stickstoff bei 21 ° C. und 769 mm.

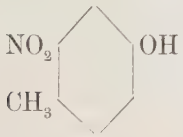
Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{13}N_3O_8$	
$N = 11{,}72$ %	11,59 %

[1] Ber. XIX, 1295.

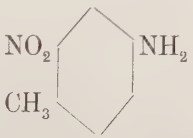
[2] Ber. XXIII, 3276.

Einwirkung von Chloraceton auf m-Nitro-p-Kresolkalium.

Das Nitrokresol



wurde nach Angaben von Neville und Winther[1] aus dem entsprechenden Toluidin



durch Diazotieren desselben und Eintragen der Diazoverbindung in ein Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Beim Erhitzen schied sich ein Teil des Nitrokresols ab, der andere sich in Lösung befindende wurde ausgeäthert. Zur Reinigung wurde er mit Tierkohle gekocht. Um das Nitrokresol absolut trocken zu erhalten, wurde es auf Thonplatten gebracht und 24 Stunden auf den Exsikkator gestellt.

Das so erhaltene, absolut wasserfreie Nitrokresol wurde nach demselben Verfahren wie beim p-Kresol, zweiter Versuch, in das entsprechende Nitrokresolkalium übergeführt, nur ist die Zeitdauer zum Trocknen im Exsikkator länger, nämlich 24 Stunden.

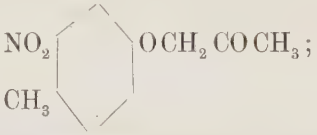
Zu dem so erhaltenen m-Nitro-p-kresolkalium wurde die berechnete Menge Chloraceton (in geringem Überschuss) in kleinen Portionen zugesetzt. Die Reaktion begann sofort unter Wärmeentwickelung. Steigerte die Temperatur sich zu hoch, so wurde gekühlt. Zum Schluss wurde die braunrote, flüssige Masse noch 2 Stunden auf

[1] Ber. XV, 2980.

50 °—60 ° C. erwärmt: dann war der Geruch nach Chloraceton verschwunden.

Das Keton wurde im Dampfstrom überdestilliert. Das Destillat war eine gelblich grüne, klare Flüssigkeit, stark aromatisch (nach Tannennadeln) riechend. Aus dieser wässerigen Lösung wurde das Keton durch Ausäthern gewonnen; nach Verdampfen des Äthers hinterblieb eine dickflüssige, stark aromatisch riechende Masse. Im abgesogenen Exsikkator schieden sich nach längerer Zeit Krystalle ab, die sich jedoch als unverändertes Kresol erwiesen.

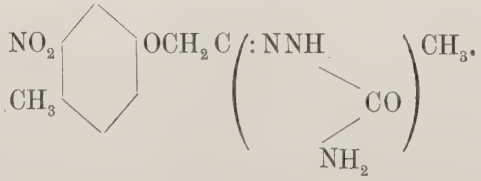
Das restierende Öl erwies sich als Keton



es reagierte mit Semicarbazid unter Bildung von Semicarbazon. Mit Natriumbisulfit war keine Verbindung zu erlangen.

Zur vollständigen Reinigung wurde das Keton in das Semicarbazon übergeführt, denn es liess sich, selbst im Vakuum, nicht destillieren.

Die Ausbeute an Semicarbazon war gering, weil das Öl noch eine beträchtliche Menge des Nitrokresols gelöst enthielt. Es stellt eine schwach gelbliche, krystallinische Verbindung dar, schwer löslich in Wasser, Äther und Alkohol; umkrystallisiert wurde es aus letzterem. Schp. 205 ° C.



Analyse.

0,0812 g Substanz ergaben 19,5 ccm feuchten Stickstoff bei 12 ° C. und 763 mm.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{13}N_4O_4$	
$N = 28{,}46\ \%$.	$28{,}64\ \%$.

Infolge der schlechten Ausbeute war es leider nicht lohnend, das m-Nitro-p-kresoxylaceton aus der Semicarbazidverbindung abzuspalten, und mussten aus demselben Grunde Kondensationsversuche zum Nitrodimethylcumaron unterbleiben.

Einwirkung von Chloraceton auf m-Kresolnatrium.

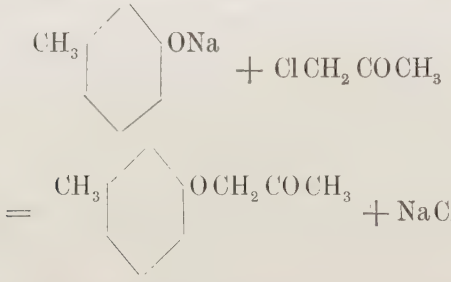
Das m-Kresoxylaceton wurde ebenso gewonnen, wie das p-Kresoxylaceton nach Versuch 2. Das Natriumsalz des m-Kresols ist jedoch erst nach 6 — 8 Stunden völlig trocken. Bei der Darstellung desselben ist zu beachten, dass der evakuierte Exsikkator erst nach völligem Erkalten zu öffnen ist, da das erhitzte m-Kresolnatrium äusserst begierig Wasser anzieht und einmal sogar beobachtet wurde, dass es sich entzündete und dabei völlig verkohlte.

Das Chloraceton wurde bei den Versuchen in verschiedenen Mengen zugesetzt, von der berechneten bis zur $2^1/_2$fachen. Hierbei diente der Überschuss direkt als Verdünnungsmittel, während bei Verwendung der berechneten Menge wasserfreies Benzol als solches angewendet wurde.

Diese letzte Methode gab die besten Ausbeuten, obgleich sie an und für sich auch nur minimal waren. Es wurden jedesmal 25 g m-Kresol, 5 g metallisches Natrium in absolutem Alkohol gelöst, dann 22 g Chloraceton zu diesen Versuchen angewandt. Grössere Mengen, wie z. B. 50 g Kresol, anzuwenden, war zwecklos, da die Ausbeute kaum grösser war, als wenn 25 g angewandt wurden.

Im Ganzen wurden von 300 g m-Kresol, 60 g m Natrium und 264 g Chloraceton nur 14,1 g reines Keton erhalten.

Zur Isolierung des Ketons wurde das Gemisch im Dampfstrom überdestilliert, das Destillat alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Ganz rein erhält man es aus der schön krystallisierenden Bisulfitverbindung durch verdünnte Natronlauge. Das m-Kresoxylaceton siedet unzersetzt bei 248° C. und bildet ein farbloses, aromatisch riechendes Öl, welches sich allmählich an der Luft bräunt. Deutlich zeigt es die Ketoneigenschaften: es reagiert, wie schon erwähnt, mit Bisulfit, ferner mit Semicarbazid und bildet die entsprechenden krystallisierten Verbindungen. Seine Bildung geht nach folgender Gleichung vor sich:

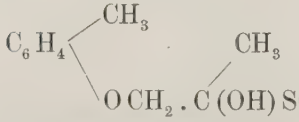


Analyse.

0,1221 g angewandte Substanz gaben 0,3350 g CO_2 und 0,0803 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{12}O_2$	
C = 73,17 %	73,10 %
H = 7,31 %.	7,34 %.

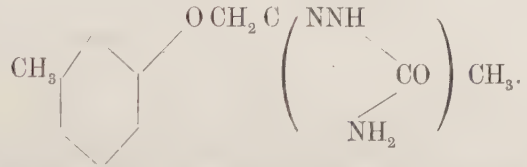
Die Bisulfitverbindung



zeigt dieselben Eigenschaften wie die vom p-Kresoxyl-

aceton: sie krystallisiert in schönen, silbern glänzenden Blättchen, ist löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. Vollständig rein erhält man diese Verbindung, wenn man sie von der überschüssigen Bisulfitlösung absaugt, dann mit verdünntem kalten Alkohol, später mit 95 % Alkohol auf dem Filter wäscht. Sie wird zum Teil schon beim Kochen mit Wasser zersetzt, leicht von Alkalien und Säuren.

Bringt man in eine wässerige Lösung von salzsaurem Semicarbazid und essigsaurem Natrium etwas m-Kresoxylaceton und erwärmt kurze Zeit, so scheidet sich beim Abkühlen das entsprechende Semicarbazon ab.



Es reagieren auch hier selbst die geringsten Mengen von Keton. Das Semicarbazon von obiger Zusammensetzung ist ein weisser krystallinischer Körper, der bei 147 ° C. schmilzt. Es ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol; aus letzterem wurde das Semicarbazon durch Umkrystallisieren rein erhalten. Durch Säuren wird es leicht wieder in die Komponenten gespalten.

Analyse.

0,1591 g angewandte Substanz ergaben 26,0 ccm feuchten Stickstoff bei 12 ° C. und 763 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{15}N_3O_2$	
N = 19,0 %.	19,14 %.

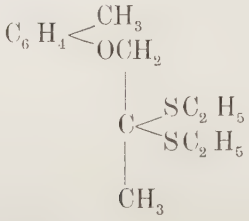
Das Oxim wurde nur als ein dickflüssiges, gelbes Öl erhalten, welches sich an der Luft allmählich bräunt und in Na OH löslich ist.

Analyse.

0,1842 g Substanz ergaben 12,6 ccm feuchten Stickstoff bei 18 ° C. und 762 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{13}O_2N$	
$N = 7{,}82\ \%$.	$7{,}92\ \%$.

Ein Mercaptol



erhält man durch Einleiten von trockner Salzsäure in ein Gemisch von m-Kresoxylaceton und Äthylmercaptan. Man lässt die Salzsäure so lange einwirken, bis sich das Gemisch durch abgeschiedenes Wasser trübt. Darauf wäscht man mit Wasser und Natronlauge und extrahiert das Mercaptol mit Äther. Es bildet ein dickes, unangenehm riechendes Liquidum.

Analyse. Schwefelbestimmung.

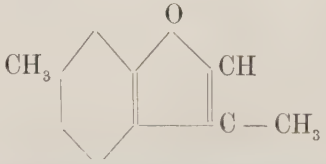
0,2355 g Substanz ergaben 0,0433 g $BaSO_4$ = 0,0554 g S.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{22}OS_2$	
$S = 23{,}70\ \%$.	$23{,}52\ \%$.

Das Phenylhydrazon ist ölig und nicht zur Krystallisation zu bringen.

Das β-m-Dimethylcumaron

von folgender Konstitution



wurde durch Eintragen von m-Kresoxylaceton in gekühlte

Schwefelsäure erhalten. Es wurde hierbei genau so verfahren, wie bei der schon erwähnten para-Verbindung.

Das Dimethylcumaron ist ein fast farbloses Öl von stark aromatischem, pfeffermünzähnlichem Geruch, das bei 222 ° C. unzersetzt siedet.

Brechungsindex 1,5505, T. 20 ° C.; spez. Gew. 1,0456, T. 20,5 ° C.

Analyse.

0,1350 g Substanz gaben 0,4071 g CO_2 und 0,0796 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{10}O$	
C = 82,19 %	82,22 %
H = 6,84 %.	6,85 %.

Mit konzentrierter Schwefelsäure giebt es die den Cumaronen eigentümlichen Farbenreaktionen. Die Masse färbt sich sogleich hellrot, wird dann rot und geht langsam, durch Erwärmen schneller, in eine schöne permanganatrote Farbe über.

Wie das β-p-Dimethylcumaron mit Pikrinsäure das schön krystallisierte Pikrat lieferte, so gab auch das β-m-Dimethylcumaron unter denselben Bedingungen ein in schönen, gelben Nadeln krystallisierendes Pikrat. Letzteres schmilzt bei 76 ° C.

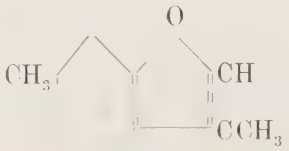
Analyse.

0,2030 g Substanz ergaben 19,9 ccm feuchten Stickstoff bei 19,9 ° C. und 766,8 mm.

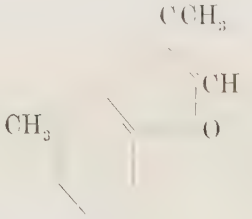
Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{13}O_8N_3$	
N = 11,72 %.	11,64 %.

Wegen der Unempfindlichkeit der Cumarone gegen Oxydationsmittel mussten Oxydationsversuche auch hier unterbleiben.

Die Konstitution des β-m-Dimethylcumarons ist nicht eindeutig. Sie kann entweder diese:



oder diese

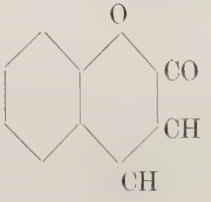


sein.

Wahrscheinlicher ist die erstere, denn Hantzsch[1] hat z. B. für das m-Dioxybenzol das Resorcin nachgewiesen, dass ein Furanring, von dem Sauerstoffatom der einen Hydroxylgruppe aus, sich im Sinne der ersteren Formel anlagert, aber nicht nach dem zweiten Schema.

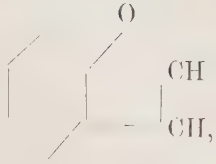
Die bisher angenommene Konstitution des β-m-Dimethylcumarons könnte mit Sicherheit also richtig nachgewiesen werden, wenn es gelänge, dasselbe synthetisch so aufzubauen, dass das β-Kohlenstoffatom des Furanringes schon am Benzolring festsässe.

Das lässt sich erreichen durch Überführung des Cumarinrings

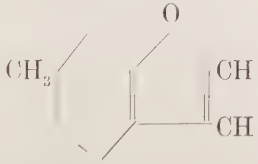


[1] Ber. XIX. 2932.

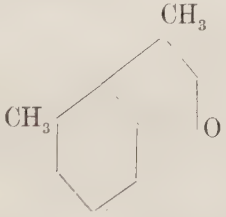
in den Cumaronring



doch lassen sich auf diesem Wege nicht β-methylierte Cumarone erhalten, und der Schluss aus der grossen Ähnlichkeit der Verbindung von der Formel



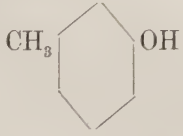
mit der von dieser Konstitution



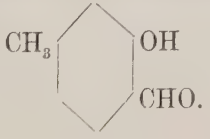
ist somit nur ein Analogieschluss und kein bindender.

Zur Darstellung dieser Verbindung, also des m-Methylcumarons, verfährt man folgenderweise:

Geht man vom m-Kresol

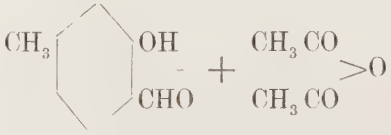


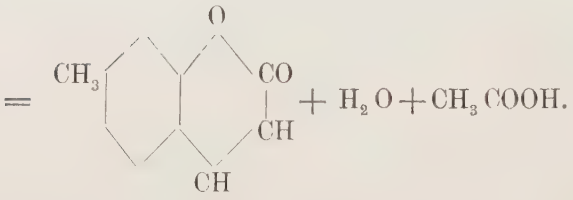
aus, so kann man nach Tiemann und Schotten[1] zu einem Aldehyd gelangen von folgender Zusammensetzung:



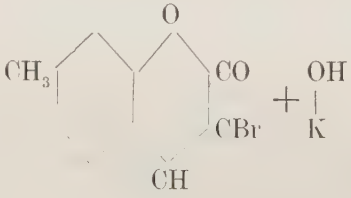
[1] Ber. XI, 773.

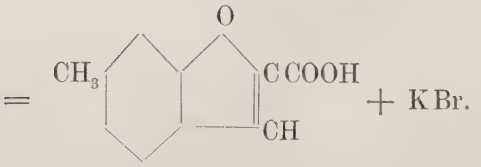
Behandelt man nun diesen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium, so erhält man ein Methylcumarin





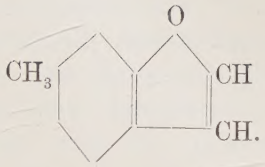
Dieses Methylcumarin lässt sich leicht bromieren, und das Bromid geht mit alkoholischem Kali, unter Abspaltung von Bromkali, in die Methylcumarilsäure über. Die Reaktion verläuft folgendermassen:



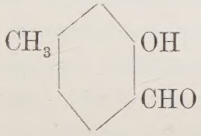


Aus der so erhaltenen Cumarilsäure kann man durch Glühen mit Natronkalk, nach der Methode von Fittig und Ebert,[1] das zugehörige Cumaron erhalten; in diesem Falle also ein Methylcumaron von dieser Konstitution:

[1] Ann. 216, 168.



Es wurde nun zu diesem Zwecke der Methylsalicylaldehyd



dargestellt.

Es wurden 20 g Kresol in einer Lösung von 50 g NaOH und 150 g Wasser, unter allmählichem Zusatz von 40 g Chloroform, 3—4 Stunden im Kolben mit Rückflusskühler gekocht. Dann wurde angesäuert und der Aldehyd mit Wasserdampf abdestilliert. Aus dem Destillat wurde der Aldehyd durch Ausäthern gewonnen. Letzterer ist ein angenehm riechendes, hellgelbes Öl. Schmp. 223° C.

Dieser Aldehyd wurde nun mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium behandelt und zwar nach Perkin:[1] 3 Teile Aldehyd mit 4 Teilen essigsaurem Natrium und 5 Teilen Essigsäureanhydrid. Dieses Gemisch wurde 10 Stunden im Rückflusskühler im Ölbade auf 180° C. erhitzt. Da hierbei die Umsetzung aber nicht vollkommen war, wurde das Gemisch später im Schiessofen auf 150° C. 10—12 Stunden erhitzt. Darauf wurde mit Wasser versetzt und die Masse mit Wasserdampf destilliert. Zuerst ging noch etwas unveränderter Aldehyd über, dann kam das Methylcumarin, welches in schönen, langen, feinen Nadeln krystallisierte. Diese wurden abfiltriert und auf Thonplatten getrocknet. Ich habe, um von dieser Substanz nichts zu verlieren, Analysen etc. nicht ausgeführt.

Um nun das Dibromid zu erhalten, wurde nach An-

[1] Ann. 147, 230.

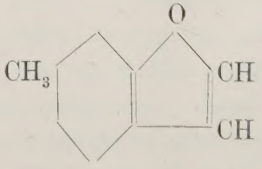
gaben von Perkin[1] das Methylcumarin in Schwefelkohlenstoff gelöst und hierzu die berechnete Menge Br, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff, zugesetzt. Der Schwefelkohlenstoff wurde verdunstet und das krystallinische Dibromid nach Perkin[2] mit einer überschüssigen Menge von alkoholischem Kali längere Zeit gekocht. Nachdem der Alkohol durch Destillation entfernt war, wurde mit Salzsäure angesäuert. Hierbei fiel die freie Methylcumarilsäure aus. Diese wurde abfiltriert und auf Thonplatten getrocknet. Die vollständig trockne Säure wurde darauf innig mit Natronkalk verrieben und mit diesem in einer nach abwärts gebogenen schwer schmelzbaren Glasröhre geglüht. Alsbald destillierte ein Öl über, welches alle Eigenschaften eines Cumarons hatte. Mit konzentrierter Schwefelsäure gab es die bekannte Färbung, welche in diesem Falle genau mit der des β-m-Dimethylcumarons übereinstimmte (permanganatrot), auch ist der Geruch sehr charakteristisch und dem des genannten Dimethylcumarons ähnlich.

Weitere Untersuchungen konnten nicht gemacht werden, da die Ausbeute zu gering war.

Alles überdestillierte Öl wurde mit Äther aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet.

Die ätherische Lösung wurde darauf vorsichtig eingedampft: es hinterblieb eine kleine Menge Öl, die fraktioniert wurde.

Der Siedepunkt konnte leider nicht genau festgestellt werden, doch liegt er um 190 ° C. Die übergegangene Menge wurde zu einer Verbrennung benutzt.



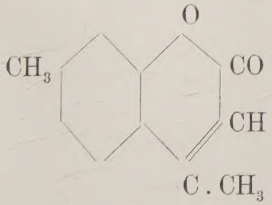
[1] Ann. 157, 116.
[2] Z. 1871, 178.

Analyse.

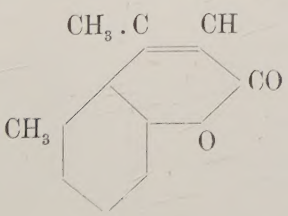
0,0800 g angewandte Substanz gaben 0,2389 g CO_2 und 0,0436 g H_2O.

Berechnet: für C_9H_8O	Gefunden:
C = 81,81 %	81,43 %
H = 6,00 %.	6,05 %.

Wenn somit auch nicht mit Bestimmtheit von dieser Verbindung auf die Konstitution des m-β-Dimethylcumarons ein Schluss gezogen werden kann, so zeigt doch immerhin die Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure eine völlige Übereinstimmung. Auch der Geruch der beiden Verbindungen ist untereinander recht ähnlich, während sich z. B. schon das p-β-Dimethylcumaron von der m-Verbindung im Geruch wesentlich unterscheidet. Die Konstitution wird solange unentschieden bleiben müssen, bis es gelingt, in das Cumaron selbst an beliebiger Stelle eine Methylgruppe einzuführen, denn wenn man auch nach der Methode von v. Pechmann und Duisberg[1] aus m-Kresol und Acetessigester ein noch β-methyliertes m-Methylcumarin darstellen könnte, aus welchem dann das β-m-Dimethylcumaron zu gewinnen wäre, so wäre dessen Konstitution ja auch noch unbestimmt, sie könnte diese



oder diese:



sein.

[1] Ber. XVII, 2119.

Vorliegende Arbeit wurde vom Mai 1895 bis August 1896 im hiesigen chemischen Universitäts-Laboratorium auf Veranlassung des Herrn Dr. R. Stoermer ausgeführt.

Zum Schluss derselben sei mir gestattet, Herrn Professor Dr. A. Michaelis und Herrn Professor Dr. R. Stoermer meinen herzlichsten Dank für die wohlwollende Unterstützung und liebenswürdige Teilnahme, welche sie meiner Arbeit angedeihen liessen, aussprechen zu dürfen.